

Use of linear and/or branched fatty alcohols - as additives in water-based borehole flushing systems used in drilling

Patent Number : DE19647598

International patents classification : C09K-007/02 C10M-105/08 C10M-105/12 C10M-173/00 E21B-021/14

• Abstract :

DE19647598 A Use of linear and/or branched fatty alcohols with at least 12C atoms and their mixtures with carboxylic acid esters as additives with lubricating action in water-based borehole flushing systems used in drilling.
Preferably the fatty alcohols contain 12-30 (preferably 12-24) C atoms. The fatty alcohol-based lubricant is used in an amount of at most 10 wt.%.
Olefinic uni- or multi-valent unsaturated fatty alcohols of 16-24C atoms or guerbet alcohols of 12-20 C atoms are used.
USE - Used in recovery of oil and natural gas.
ADVANTAGE - The fatty alcohols are highly stable.

• Publication data :

Patent Family : DE19647598 A1 19980520 DW1998-26 C09K-007/02 6p * AP: 1996DE-1047598 19961118

WO9822551 A1 19980528 DW1998-27 C09K-007/02 Ger AP: 1997WO-EP06230 19971110 DSNW: AU BR CA MX NO TR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
AU9854804 A 19980610 DW1998-43 C09K-007/02 FD: Based on WO9822551 AP: 1998AU-0054804 19971110
NO9902366 A 19990514 DW1999-34 C09K-007/02 AP: 1997WO-EP06230 19971110; 1999NO-0002366 19990514
EP-948576 A1 19991013 DW1999-47 C09K-007/02 Ger FD: Based on WO9822551 AP: 1997EP-0951158 19971110; 1997WO-EP06230 19971110 DSR: AT BE DE DK ES FR GB IT NL
AU-717973 B 20000406 DW2000-27 C09K-007/02 FD: Previous Publ. AU9854804; Based on WO9822551 AP: 1998AU-0054804 19971110
BR9714716 A 20001003 DW2000-53 C09K-007/02 FD: Based on WO9822551 AP: 1997BR-0014716 19971110; 1997WO-EP06230 19971110
MX9904491 A1 19991101 DW2001-06 C09K-007/02 AP: 1999MX-0004491 19990514
EP-948576 B1 20010613 DW2001-34 C09K-007/02 Ger FD: Based on WO9822551 AP: 1997EP-0951158 19971110; 1997WO-EP06230 19971110 DSR: AT BE DE DK ES FR GB IT NL
DE59703830 G 20010719 DW2001-42 C09K-007/02 FD: Based on EP-948576; Based on WO9822551 AP: 1997DE-5003830 19971110; 1997EP-0951158 19971110; 1997WO-EP06230 19971110

Priority n° : 1996DE-1047598 19961118

Covered countries : 24

Publications count : 10

• Accession codes :

Accession N° : 1998-287831 [26]

Sec. Acc. n° CPI : C1998-089252

Sec. Acc. n° non-CPI : N1998-226282

• Derwent codes :

Manual code : CPI: E10-E04L H01-F

Derwent Classes : E17 H01 Q49

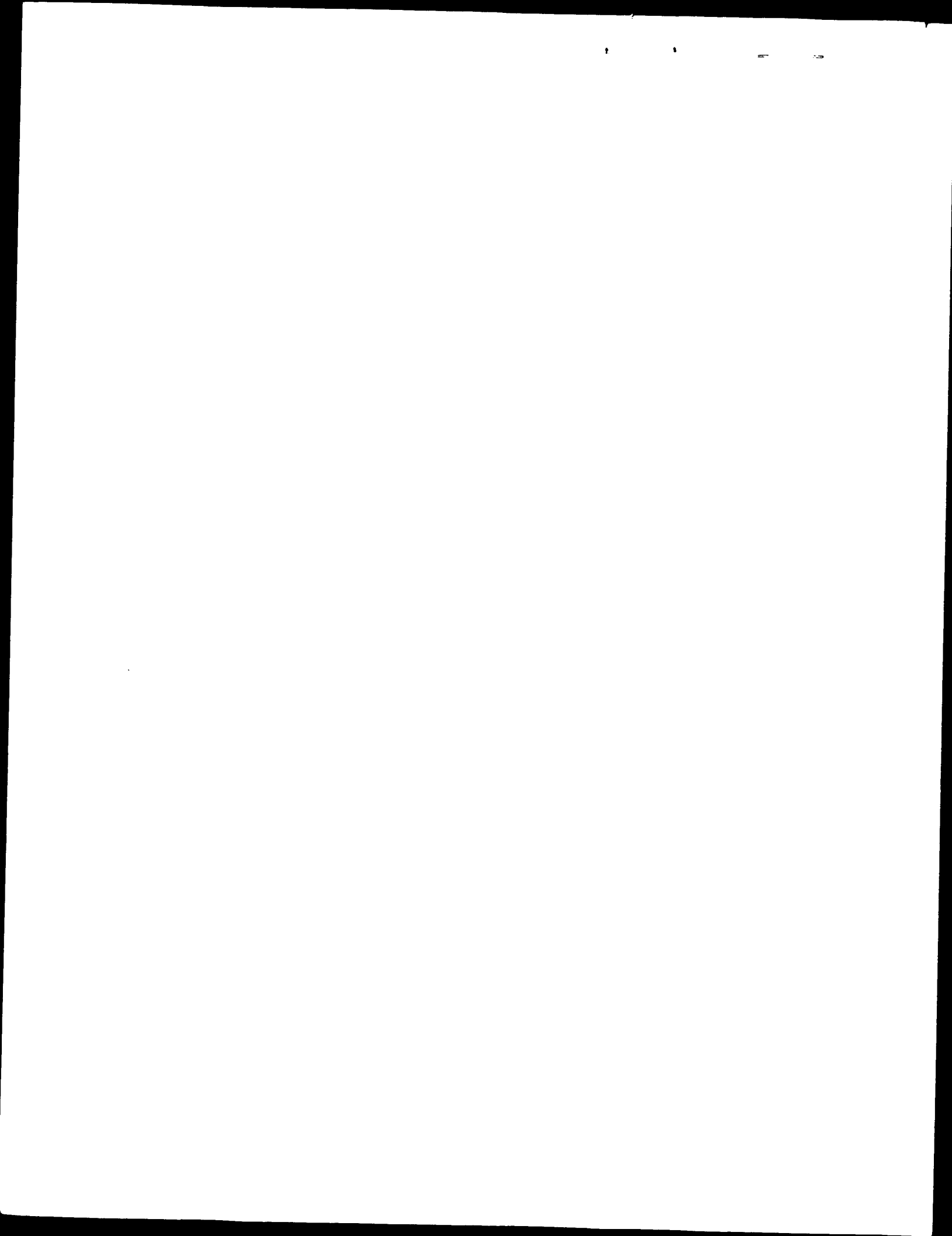
• Update codes :

Basic update code : 1998-26

Equiv. update code : 1998-27; 1998-43; 1999-34; 1999-47; 2000-27; 2000-53; 2001-06; 2001-34; 2001-42

Others :
UE4

2001-06; 2001-07





PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :
C09K 7/02

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 98/22551**

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP97/06230**

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. November 1997
(10.11.97)

(30) Prioritätsdaten: 18. November 1996 (18.11.96) **DE**
196 47 598.8

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): **HENKEL
KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (DE/DE);
Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜLLER, Heinz (DE/DE);
Sperberstrasse 5, D-40789 Monheim (DE). HEROLD,
Claus-Peter (DE/DE); Ostpreussenstrasse 26, D-40822
Mettmann (DE). VON TAPAVICZA, Stephan (DE/DE);
Thomas-Mann-Strasse 12, D-40699 Erkrath (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten: **AU, BR, CA, MX, NO, TR, US,
europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).**

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.*

(54) Title: **USE OF SELECTED FATTY ALCOHOLS AND THEIR MIXTURES WITH CARBOXYLIC ACID ESTERS AS LUBRI-
CANT COMPONENTS IN WATER-BASED DRILLING FLUID SYSTEMS FOR SOIL EXPLORATION**

(54) Bezeichnung: **VERWENDUNG AUSGEWÄHLTER FETTALKOHOLE UND IHRER ABMISCHUNGEN MIT CAR-
BONSÄUREESTERN ALS SCHMIERMITTELKOMPONENTE IN WASSERBASIIERTEN BOHRSPÜLSYSTEMEN
ZUM ERDREICHAUFSCHLUSS**

(57) Abstract

The invention relates to the use of straight chain and/or branched fatty alcohols with at least 12 C-atoms in the molecule and/or the use of the mixtures of such fatty alcohols with carboxylic acid esters as an additive with a lubricant effect in water-based drilling fluid systems for the use thereof in soil exploration. The fatty alcohol based lubricant or lubricant systems are especially suited for use in water-based alkaline silicate drilling fluid systems, characterized in a manner known per se by relatively high pH values of the aqueous drilling fluid system. The inventive additives combine a lubricant effect with antifroth action or prevention of undesired foam formation.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung geradkettiger und/oder verzweigter Fettalkohole mit wenigstens 12 C-Atomen im Molekül und/oder die Verwendung der Abmischungen solcher Fettalkohole mit Carbonsäureestern als Zusatz mit Schmiermittelwirkung in wasserbasierten Bohrspülsystemen für deren Einsatz beim Erdreichaufschluß durch Erbohrung. Die Fettalkohol-basierten Schmiermittel beziehungsweise Schmiermittelsysteme sind insbesondere für den Einsatz in wasserbasierten Alkalisilikat-Bohrspülsystemen geeignet, die sich in bekannter Weise durch vergleichsweise hohe pH-Werte des wässrigen Spülsystems auszeichnen. Die erfindungsgemäßen Zusatzstoffe verbinden hier den Effekt der Schmierwirkung mit Schaumdämpfung beziehungsweise Verhinderung unerwünschter Schaumbildung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung ausgewählter Fettalkohole und ihrer Abmischungen mit Carbonsäureestern als Schmiermittelkomponente in wasserbasierten Bohrspülsystemen zum Erdreichaufschluß

Die erfindungsgemäße Lehre betrifft das Gebiet der wasserbasierten Spülungssysteme, die im Rahmen des Erdreichaufschlusses durch Erbohrung insbesondere als sogenannte Spülflüssigkeiten zum Einsatz kommen. Nachfolgend wird die Erfindung anhand solcher rein wäßrigen Bohrspülflüssigkeiten und darauf aufgebauter Bohrspülschlämme beschrieben. Das Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Abwandlung von Hilfsflüssigkeiten der hier betroffenen Art ist jedoch nicht darauf beschränkt. In Betracht kommen insbesondere auch entsprechende Hilfsflüssigkeiten für Probleme aus dem Bereich des differential sticking, insbesondere spotting fluids, für das work over, die Stimulierung und vergleichbare Einsatzgebiete in solchen Erdb Bohrungen.

Die einschlägige Technologie des geologischen Aufschlusses von beispielsweise Erdöl- und/oder Erdgasvorkommen unterscheidet drei Grundtypen der hier in der Praxis zum Einsatz kommenden Hilfsflüssigkeiten, insbesondere entsprechender Bohrschlämme: Öl-basierte Systeme, die in der Regel eine geschlossene Ölphase in Abmischung mit einer dispersen Wasserphase im Sinne der sogenannten W/O-Invert-Spülungen aufweisen, wasserbasierte Öl/Wasser-Systeme, in denen die wäßrige Phase mit ihren gelösten und dispergierten Hilfsstoffen die geschlossene Phase bildet und die Ölphase darin fein emulgiert verteilt ist sowie schließlich die Klasse der rein wasserbasierten Bohrspülungen.

Diese zuletzt genannte Klasse der rein wasserbasierten Spülssysteme reicht in der geschichtlichen Entwicklung der hier betroffenen Arbeitsmittel am weitesten in die Vergangenheit zurück. Ihr Einsatz ist jedoch mit so ausgeprägten Defiziten verbunden, daß bis heute nur eine beschränkte Anwendbarkeit möglich ist. Insbesondere die Interaktion der wäßrigen Bohrspülflüssigkeit mit zu erbohrenden wassersensitiven Erdreichschichten - insbesondere entsprechenden Tonschichten - führt zu nicht akzeptablen Belastungen des Bohrprozesses.

In jüngster Vergangenheit wird allerdings ein älterer Vorschlag wieder aufgegriffen, der auch in hoch sensitiven shale-Formationen zu hinreichender Stabilität bei Einsatz rein was-

serbasierter Spülsysteme führen kann. Hierbei handelt es sich um den Einsatz entsprechenden Systeme auf Basis löslicher Alkalisilikate, die auch als Wassergläser beziehungsweise Wasserglas-basierte Systeme bekannt sind. Verwiesen wird beispielsweise auf die der Öffentlichkeit zugängliche Vortragsveranstaltung "THE PREVENTION OF OIL DISCHARGE FROM DRILLING OPERATIONS", 18./19. Juni 1996, Aberdeen, veranstaltet von IBC Technical Services, London, sowie insbesondere auf die in diesem Zusammenhang erschienenen Veröffentlichungen M. Eigner "FIELD TRIALS WITH A SILICATE DRILLING FLUID IN SHELL-EXPRO", sowie I. WARD und B. Williamson "SILICATE WATER BASED MUDS - A SIGNIFICANT ADVANCE IN WATER BASED DRILLING FLUID TECHNOLOGY".

Das Arbeiten mit rein wasserbasierten Systemen insbesondere der zuletzt genannten Art macht allerdings die Mitverwendung von Komponenten mit Schmiermittelwirkung wünschenswert. Auf das einschlägige Fachwissen kann hier verwiesen werden. Es ist bekannt, daß Carbonsäureestern zum Zweck des Erdreichaufschlusses eine besonders ausgeprägte Schmiermittelwirkung zukommt, von der in vielfacher Weise Gebrauch gemacht wird. Ihr Einsatz in wasserbasierten Systemen und insbesondere in vergleichsweise hochalkalischen Wasserglassystemen kann jedoch zu beträchtlichen Schwierigkeiten führen. Durch Ester-spaltung können als Sekundärprodukte Komponenten mit starker Tendenz zur Schaumbildung entstehen, die dann unerwünschte Probleme in das Spülsysteme einführen. Die zuvor erwähnte Veröffentlichung von I. Ward et al. verweist ausdrücklich auf diese hier bestehende Schwierigkeit.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der Aufgabe aus, Schmiermittel für wasserbasierte Spülungen und insbesondere für Silikat-haltige Wasserglasspülungen dieser Art mit hohem pH-Wert zur Verfügung zu stellen, die wenigstens anteilsweise Hydrolyse-stabil sind, gleichzeitig aber gewünschtenfalls die Mitverwendung auch gerade von Carbonsäureestern ermöglichen und dann durch eine ausgesprochen schaumdämpfende Wirkung Negativeffekte einer potentiellen Hydrolyse ausschließen.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung ausgewählter geradkettiger und/oder verzweigter Fettalkohole mit wenigstens 12 C-Atomen im Molekül und die Verwendung von Abmischungen dieser Fettalkohole mit Carbonsäureestern als Zusatz mit Schmiermittelwir-

kung in wasserbasierten Bohrspülsystemen für deren Einsatz beim Erreichaufschluß durch Erbohrung.

Die Erfindung betrifft dabei insbesondere die Verwendung dieser Fettalkohol-basierten Schmiermittel als Zusatz in wasserbasierten Alkalisilikat-Spülungen.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten für neue wasserbasierte Spülungssysteme zeigte sich, daß speziellen Alkoholen gute Schmiereigenschaften in solchen wasserbasierten Systeme zukommen. Fettalkohole der erfindungsgemäß betroffenen Art haben zusätzlich den Vorteil, das sie auch in hochalkalischen wäßrigen Systemen stabil sind. Sie wurden dementsprechend insbesondere auch in modernen Silikatspülungen (Wasserglassysteme) überprüft.

Überraschend stellte sich hier heraus, daß bestimmten, im nachfolgenden im einzelnen geschilderten Fettalkoholen der erfindungsgemäßen Art ausgesprochen gute Schmiereigenschaften zuzuordnen sind, auch wenn sie in anderen, Töne enthaltenden wasserbasierten Spülungen keine besonders ausgeprägt auffallende Schmiermittelwirkung zeigen.

Die der Erfindung zugrundeliegenden positiven Wirkungen der ausgewählten Hilfsstoffe auf Fettalkoholbasis können dadurch noch weiter gesteigert werden, daß diese Fettalkohole zusammen mit Carbonsäureestern guter Schmierfähigkeit eingesetzt werden. Auch hierzu werden nachfolgend weiterführende Angaben gemacht. Auffallend ist, daß trotz der hier zu erwartenden partiellen Esterspaltung und der damit theoretisch bestehenden Gefahr einer Steigerung der Schaumbildungstendenz unerwünschte Effekte in dieser Richtung ausbleiben. Offensichtlich ist die Entschäumerwirkung der erfindungsgemäß zwingend mitverwendeten Fettalkohole in ihrer innigen Abmischung mit den Estern so stark, daß hier von dem angestrebten Vorteil der gesteigerten Schmierwirkung Gebrauch gemacht werden kann, ohne Nachteile in ansteigender Schaumbildung im praktischen Betrieb in Kauf nehmen zu müssen. Bestimmt ausgewählte Ester - s. dazu die nachfolgende Offenbarung - geben auch als Hydrolyse-Produkte spezielle Effekte im Sinne der erfindungsgemäßen Zielsetzung.

Im nachfolgenden werden zunächst die erfindungsgemäß einzusetzenden Fettalkohole in breiter und in bevorzugten Definitionen beschrieben, anschließend werden entsprechende Aussagen zu erfindungsgemäß geeigneten und insbesondere bevorzugten Ester-Mischkomponenten gemacht.

Der Begriff der Fettalkohole beschreibt bekanntlich monofunktionelle Alkohole mit vergleichsweise langen Kohlenwasserstoffketten, die ihrerseits geradkettig und/oder verzweigt sein können. Geeignet sind insbesondere entsprechende Fettalkohole des Bereichs von C_{12-30} , wobei wiederum bevorzugt Fettalkohole des Bereichs der Kohlenstoffketten von C_{12-24} für den erfindungsgemäßen Einsatz in Betracht kommen.

Die Fettalkohole können dabei natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sein. Fettalkohole natürlichen Ursprungs werden bekanntlich aus den entsprechenden Fettsäuren durch Reduktion der endständigen Carboxylgruppe zur Alkoholgruppe erhalten. Dabei liegen die Fettsäuren natürlichen Ursprungs im hier betroffenen Bereich der Kohlenstoffkettenlänge in der Regel als Gemische von aliphatisch gesättigten und/oder olefinisch ungesättigten Säuren vor. Im Bereich der olefinisch ungesättigten Säuren mit wenigstens 14 - 16 C-Atomen im Molekül sind - je nach Naturstoffquelle - unterschiedliche Anteile von olefinisch einfach- und/oder mehrfach ungesättigten Verbindungen vorgegeben. Durch geeignete Wahl der Reduktionsbedingungen gelingt die wenigstens weitgehend spezifische Reduktion der Carboxylgruppe unter Erhalt der olefinischen Doppelbindungen im Gerüst der Kohlenstoffkette, so daß entsprechend 1- und/oder mehrfach ungesättigte Fettalkohole, beispielsweise des Bereichs von C_{16-24} und insbesondere des Bereichs von $C_{16/18}$, zur Verfügung stehen. Zum einschlägigen Fachwissen wird beispielsweise verwiesen auf die in Buchform erschienene Veröffentlichung der Anmelderin "Fettalkohole, Rohstoffe, Verfahren und Verwendung" mit ihren ausführlichen Angaben zu technischen Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholen, zu Analytik und Kennzahlen von Fettalkoholen und zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Fettalkohole natürlichen Ursprungs. Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Rahmen eignen sich hier als Fettalkoholkomponente insbesondere geradkettige olefinisch ungesättigte Fettalkohole des Bereichs $C_{16/18}$ beziehungsweise Gemische von Fettalkoholen, die zum wenigstens überwiegenden Anteil durch solche Komponenten gebildet sind. Im Bereich der Raumtemperatur fließfähigen Systemen der hier betroffenen Art kann besondere Bedeutung zukommen, auch wenn die Erfindung nicht darauf eingeschränkt ist. Entsprechende Handelsprodukte werden von der Anmelderin unter den geschützten Bezeichnungen "HD-OCENOLE" vertrieben.

Fettalkohole mit verzweigter Kohlenstoffkette sind entweder auf rein synthetischem Wege, z.B. unter Einschluß einer Oligomerisation von niederen ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, zugänglich oder aber auch durch Dimerisierung von Alkoholen natürlichen

Ursprungs unter Bildung der verzweigten Fettalkohole vom Guerbet-Typ. Die Kondensation vergleichsweise niedrigerer primärer Alkohole durch Erhitzen in Gegenwart von Alkali, z.B. Kaliumhydroxid oder Kaliumalkoholat, führt bei Temperaturen von 200 bis 300°C zu in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe verzweigten Guerbet-Alkoholen. Auch hierzu kann auf die zuvor erwähnte Veröffentlichung der Anmelderin "Fettalkohole ..." verwiesen werden.

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung hat sich gezeigt, daß diesen Guerbet-Alkoholen und insbesondere entsprechenden Alkoholen des Bereichs von C_{12-20} ausgeprägte Wirkung im Sinne der erfindungsgemäßen Zielvorstellung zukommen kann. Besonders wichtige Guerbet-Alkohole sind solche des Bereiches C_{16-20} . Verzweigte Fettalkohole dieser Art sind konstitutionsbedingt bei Raumtemperatur fließfähig und besitzen in der Regel Stockpunkte unterhalb 0°C.

Zusammenfassend kann damit zu der Fettalkoholkomponente im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre gesagt werden: Besonders bevorzugt sind einerseits olefinisch ungesättigte Alkohole, insbesondere des Bereichs $C_{16/18}$ von der Art der unter dem Handelsnamen "HD-OCENOLE" vertriebenen Art. Insbesondere sind hier Oleylalkohol-basierte Fettalkohole beziehungsweise Fettalkoholgemische bevorzugt. Auf der anderen Seite sind Guerbet-Alkohole des Bereichs C_{16-20} und insbesondere $C_{16/18}$ besonders wichtige Hilfsstoffe im Sinne der Erfindung. Vor allen Dingen gilt das für den heute wieder angestrebten Einsatz in hochalkalischen Wasserglas-basierten Silikatspülungen.

Die Erfindung sieht den Einsatz dieser Fettalkohole als alleinige Zusatzkomponente zu den wasserbasierten Spülungssystemen vor. In einer bevorzugten Ausführungsform werden sie aber wie zuvor angegeben in Abmischung mit Carbonsäureestern eingesetzt. Carbonsäureester unterschiedlichster Art können in an sich bekannter Weise Einfluß auf eine Verbesserung der Schmierfähigkeit in insbesondere wasserbasierten Bohrspülschlämmen nehmen. Auf das allgemeine Fachwissen kann insoweit verwiesen werden. Aus dem jüngeren druckschriftlichen Stand der Technik sei beispielsweise verwiesen auf die EP 0 713 909.

Als Mischkomponente für die erfindungsgemäß definierten Fettalkohole kommen damit grundsätzlich Ester aus 1- und/oder mehrwertigen Carbonsäuren und 1- und/oder mehrwertigen Alkoholen in Betracht. Dabei ist eine bevorzugte Klasse solcher Ester auf entsprechenden Umsetzungsprodukten von geradkettigen, gegebenenfalls olefinisch ungesättigten und/oder verzweigten Monocarbonsäuren des Fettbereichs aufgebaut. Bevorzugte Säure-

komponenten dieser Esterklasse haben in ihrem Säurerest entsprechende Kohlenwasserstoffreste des Bereichs C_{12-24} und insbesondere des Bereichs C_{14-20} .

Wie zuvor schon im Zusammenhang mit den Fettalkoholen ausgeführt, kann es auch hier bei den Estern wünschenswert sein, im Bereich der Raumtemperatur fließfähige Komponenten einzusetzen. In an sich bekannter Weise ist dieser bevorzugte Stoffparameter auch gerade bei den Estern langkettiger Fettsäuren dadurch einstellbar und regulierbar, daß in der Kohlenwasserstoffkette olefinische Doppelbindungen in hinreichendem Ausmaße vorgesehen sind, und/oder daß die Kohlenwasserstoffketten verzweigte Struktur aufweisen. In Betracht kommen damit entsprechende Ester von Fettsäuren natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, die den zuvor angegebenen Parametern entsprechen.

Die esterbildenden Alkoholkomponenten können einfunktionell und/oder multifunktionell sein. Im Bereich der monofunktionellen, esterbildenden Alkohole kommt wiederum entsprechenden Fettalkoholen besondere Bedeutung zu. Hier gelten für die allgemeinen und bevorzugten Angaben die zuvor im Zusammenhang mit der Fettalkoholkomponente gemachten speziellen Definitionen. Besonders geeignet sind also Ester von Fettalkoholen des Bereichs C_{12-24} und insbesondere des Bereichs C_{14-20} . Auch hier kann einfach und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten Fettalkoholen wiederum besondere Bedeutung zukommen. Die zuvor gebrachten Angaben zu den von der Anmelderin unter dem Handelsnamen "HD-OCENOLE" vertriebenen Produkte gelten hier sinngemäß.

Es leuchtet in diesem Zusammenhang sofort ein: Ester, die nicht nur im Fettsäurerest sondern auch im Alkoholrest entsprechende langkettige Kohlenwasserstoffreste aufweisen, zeichnen sich durch eine besonders gute und wirkungsverstärkende Schmierwirkung aus. Darüber hinaus wandeln sich Ester der hier diskutierten Art durch Partialhydrolyse in die eingangs geschilderte essentielle Wirkstoffkomponente der erfindungsgemäß eingesetzten Schmiermittel um. Neben den freiwerdenden Fettsäuren, die in den üblicherweise basisch eingestellten wäßrigen Spülsystemen in ihre Salze umgewandelt werden, entstehen die freien Fettalkohole und damit die essentielle Schmiermittelkomponente im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre. Ein typischer Vertreter dieser Art ist beispielsweise das Oleyloleat, ein weiteres Beispiel ist mit dem Isotridecylstearat gegeben.

Grundsätzlich können allerdings auch Ester von Alkoholen kürzerer C-Kette zum Einsatz kommen, z.B. Fettsäureester des angegebenen Bereichs der Kohlenstoffzahlen mit mono-

funktionellen Alkoholen mit wenigstens 4 C-Atomen, vorzugsweise wenigstens 6 bis 8 C-Atomen. Esteröle dieser Art sind heute in großtechnischem Umfang eingesetzte alternative Ölphasen für den Einsatz im Bereich der ölbasierten Spülsysteme. Zur einschlägigen Literatur wird verwiesen auf die entsprechenden europäischen Schutzrechte der Anmelderin gem. EP 0 374 671, EP 0 374 672, EP 0 386 638, EP 0 386 636 aber auch EP 0 535 074, in der insbesondere geeignete Polycarbonsäureester für den Einsatz im Rahmen von öl- und/oder wasserbasierten Bohrspülungen beschrieben werden. Weiterführende Angaben zu oleophilen Alkoholen in Bohrspülsystemen finden sich in den EP 0 391 252 und EP 0 472 558.

Geeignete Esterkomponenten sind aber auch entsprechende Verbindungen von insbesondere niederen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise von der Art des Glykols, des Glycerins, des Trimethylolpropans und niederer Alkohole mit insbesondere bis zu 6 C-Atomen und einer entsprechenden Anzahl von Hydroxylgruppen. Als Beispiele seien hier genannt Ester beziehungsweise Partialester von Glykosen beziehungsweise niederen Alkylglykosiden mit insbesondere Fettsäuren der zuvor definierten Strukturen. Bevorzugte mehrwertige Alkohole enthalten dementsprechend bis zu 6 C-Atomen und bis zu 6 Hydroxylgruppen im Molekül. Besondere Bedeutung kann im Rahmen der mehrwertigen Alkohole Triglyceriden und dabei wiederum entsprechenden Triglyceriden natürlichen Ursprungs zukommen. Sie haben sich als wirkungsvolle Mischkomponenten zur Abmischung mit den eingangs definierten Fettalkoholen geradkettiger und/oder verzweigter Struktur erwiesen.

Fettalkohol-basierte Schmiermittel beziehungsweise entsprechende Schmiermittelsysteme im Sinne der zuvor gegebenen Definition liegen in den wasserbasierten Bohrspülungen im allgemeinen in Mengen von höchstens 10 Gew.-% vor, bevorzugt sind Einsatzmengen die deutlich darunter liegen. Bevorzugte Grenzwerte liegen bei beziehungsweise unterhalb etwa 5 Gew.-%, wobei wiederum einer Zusatzmenge von 0,5 bis 3 Gew.-% und dabei insbesondere 1 bis 3 Gew.-% besondere Bedeutung zukommen kann.

Für die gegebenenfalls zum Einsatz kommenden Abmischungen der geradkettigen und/oder verzweigten Fettalkohole mit Estern gilt, daß der Estergehalt dieser Abmischungen nicht mehr als etwa 80 Gew.-% und vorzugsweise nicht mehr als 60 bis 70 Gew.-% beträgt - Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe von Fettalkohol und Ester. Besonders geeignete Abmischungen von Fettalkohol(en) und Ester(n) liegen im Bereich von etwa 25 bis 55 Gew.-% Ester - Gew.-% auch hier wieder bezogen auf die Abmischung von Fettalkohol und

Ester. Abmischungen im Bereich etwa gleicher Gewichtsanteile können besonders zweckmäßig sein.

Wasserbasierte Bohrspülflüssigkeiten und die darin einzusetzenden Zusatzstoffe wie Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen sind Gegenstand umfangreicher allgemeiner Literatur und einschlägiger Patentliteratur. Ausführliche Sachinformationen finden sich hier beispielsweise in dem Fachbuch George R. Gray und H.C.H. Darley "Composition in Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4. Auflage, 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston und die umfangreiche darin zitierte Sach- und Patentliteratur sowie das Handbuch "Applied Drilling Engineering", Adam T. Borgoyne, Jr. et al., First Printing Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (USA). Das durch die erfindungsgemäße Lehre besonders angesprochene Gebiet der wasserbasierten Silikatspülungen ist ebenfalls allgemeines Fachwissen, vgl. insbesondere die eingangs zitierten, hierauf bezogenen Veröffentlichungen. Grundsätzlich gilt: Als Alkalisilikate kommen insbesondere wasserlösliches Natriumsilikat und/oder wasserlösliches Kaliumsilikat mit Modulwerten (Molverhältnis von SiO_2 zu Na_2O beziehungsweise K_2O) von 1,0 bis 3,3, vorzugsweise von 1,5 bis 2,5 in Betracht. Bevorzugte Konzentrationen der Alkalisilikate in den wasserbasierten Flüssigkeiten liegen bei maximal etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise in einem etwas niedrigerem Bereich z.B. von etwa 3 bis 8 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 4 bis 7 Gew.-%. Zusammen mit den Alkalisilikaten sind üblicherweise hohe Konzentrationen löslicher nichtreaktiver Salze in den wasserbasierten Flüssigphasen vorgesehen. Insbesondere kommen hier Alkalichloride und dabei Natriumchlorid und/oder Kaliumchlorid in Betracht. Entsprechend Salz-gesättigte wäßrige Silikatspülungen sind in der Praxis bevorzugte Arbeitsmittel. Die pH-Werte dieser Flüssigphasen sind vergleichsweise im stark alkalischen Bereich und liegen oberhalb pH 10 und insbesondere bei wenigstens pH 11. Es ist diese hier geschilderte Klasse von hochalkalischen Silikatspülungen, in denen sich die erfindungsgemäßen Schmiermittel als Zusatz in geringen Mengen von beispielsweise 1 bis 3 Gew.-% - bezogen auf Gesamtpülung - als besonders wirkungsvoll erwiesen haben. Für den heute wieder interessant gewordenen technischen Einsatz dieser rein wasserbasierten Systeme kann durch die Mitverwendung geringster Mengen an organischen Komponenten, die im Sinne der Erfindung ausgewählt sind, eine substantielle Leistungssteigerung eingestellt werden, wie sie für die Mitverwendung von Komponenten mit Schmiermittelwirkung in wasserbasierten Systemen prinzipiell bekannt ist.

Es kann im Rahmen der Erfindung zweckmäßig sein, die Schmierwirkung des Zusatzes auch unter Arbeitsbedingungen extremer Druckbelastung sicherzustellen und/oder zu verbessern. Der Stand der Technik kennt für diesen Bereich der Anwendungsbedingungen eine Mehrzahl von Zusatzstoffen - die sogenannten E-P-Additive (Extreme-Pressure-Additives) - die auch im hier betroffenen Arbeitsbereich wirksam die verbesserte Schmierung sicherstellen.

Zum druckschriftlichen Stand der Technik wird verwiesen auf "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Edition, Volume A 15, Kapitel "Lubricants and Related Products" mit den zugehörigen Unterkapitel 7.5 "Extreme-Pressure Additives" (a.a.O., Seiten 450/1). Als eine zusätzliche Offenbarung in diesem Zusammenhang wird verwiesen auf die zitierte Literaturstelle Unterkapitel 4.4 "Phosphoric Acid Esters" a.a.O., Seite 440/1.

Beschrieben sind hier für dieses Einsatzgebiet der E-P-Lubricants zahlreiche Vertreter aus einer Mehrzahl von Stoffklassen wenigstens überwiegend organischer Struktur. Insbesondere sind benannt: P-enthaltende organische Verbindungen, z.B. aromatische und/oder aliphatische Ester - einschließlich entsprechender Partialester - von Säuren des Phosphors und/oder deren Partialsalze, z.B. entsprechende Phosphate und/oder Phosphonate; geschwefelte organische Verbindungen, in denen insbesondere polysulfidische Brückenelemente unter Einsatzbedingungen zugänglichen Schwefel für eine Belegung/Abreaktion mit Metalloberflächen anbieten, z.B. geschwefelte Kohlenwasserstoffverbindungen, geschwefelte Esteröle, entsprechende Fettalkohole, Fettsäuren und dergleichen; organische Stickstoffverbindungen wie Nitroaromaten, Aminophenolderivate, Ester von Carbaminsäuren, Salze organischer Basen mit organischen Säuren und schließlich organische Halogenverbindungen.

Besonders wirkungsvoll sind dabei Mehrkomponenten-Additive, in denen zwei oder mehr der hier angezogenen Stoffklassen gemischt oder in der Molekülstruktur verbunden werden. In Betracht kommen hier insbesondere entsprechende Kombinationen von Schwefel, Phosphor und/oder Stickstoff enthaltenden Zusatzstoffen.

Bei der Mitverwendung solcher Hilfsstoffe insbesondere aus der Klasse der E-P-Additive werden diese den erfindungsgemäß zuvor definierten Zusatzstoffen bzw. Stoffmischungen mit Schmiermittelcharakter üblicherweise in untergeordneten Mengen zugesetzt.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele vergleichen die meßtechnisch ermittelten Werte für eine Reihe von Schmiermittelzusammensetzungen im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre mit entsprechenden meßtechnischen Werten eines Blindversuches, bei dem kein Schmiermittelzusatz erfolgt ist.

Als wasserbasiertes Spülungssystem wird dabei eine - in allen Fällen identische - Zusammensetzung im Sinne einer Wasserglas-basierten Natriumsilikatspülung der nachfolgenden Zusammensetzung eingesetzt:

Gesättigte wäßrige Natriumchloridlösung	253 g
40 Gew.-%ige wäßrige Lösung von Wasserglas (Natriumsilikat des Moduls ca. 2,2)	59,4 g
Xanthan-Polymer	0,4 g
Trockenstärke in Form eines feinteiligen Pulvers	8,5 g
Wasserlösliche Aminkomponente	1,7 g
Barite	176 g

Die zahlenmäßige Ermittlung des jeweiligen Schmiereffektes erfolgt dabei in der im Handel erhältlichen Standardvorrichtung "Reibverschleiß-Waage nach Reichert", die - zusammen mit den erforderlichen Anweisungen für Betrieb und Auswertung der Meßergebnisse erhältlich ist durch die Firma "SUR-Berlin", Sommer & Runge KG, D-1000 Berlin 48, Symeonstraße.

Die nachfolgenden Vergleichsversuche bestimmen dabei einerseits die jeweils gemessene Abriebfläche pro Versuchsansatz in mm², zusätzlich wird die sich im jeweiligen Versuch einstellende Endtemperatur der getesteten Flüssigkeitsprobe bestimmt.

Die jeweils identischen Betriebsbedingungen in allen Versuchen in der Reibverschleiß-Waage sind: 200 Lauf-Meter bei einer Belastung von 1.500 p.

Die in den nachfolgenden Beispielen gem. der Erfindung identifizierten Schmiermittelzusätze werden der wasserbasierten Testflüssigkeit auf Wasserglasbasis jeweils in einer Menge

von 3 Gew.-% zugesetzt. Das Abmischungsverhältnis von Fettalkohol/Ester liegt in allen hier betroffenen Fällen bei 1/1 (Gewichtsteile). Im einzelnen gilt:

Vergleichsbeispiel:

kein Zusatz von Schmiermitteln

Beispiel 1:

Zusatz eines Schmiermittelgemisches von Guerbet-Alkohol C_{20} /Oleyloleat

Beispiel 2:

Schmiermittelzusatz auf Basis eines Gemisches Oleylalkohol (in Abmischung mit untergeordneten Anteilen an Destillationsrückstand)/Oleyloleat

Beispiel 3:

Schmiermittelzusatz auf Basis Oleylalkohol gem. Beispiel 2/Isotridecylstearat

Beispiel 4:

Schmiermittelzusatz auf Basis Guerbet-Alkohol C_{16} /Isotridecylstearat

Beispiel 5:

Oleylalkohol-basiertes Schmiermittel gem. Beispiel 2, jedoch ohne Zusatz von Oleyloleat

In der nachfolgenden Tabelle sind die in den jeweiligen Austestungen ermittelten Abriebswerte in mm^2 (Mittel aus jeweils 3-fach Bestimmungen), sowie die im jeweiligen Versuch ermittelten Endtemperaturen der Testflüssigphasen zusammengefaßt.

Beispiele	Abrieb in mm ² 3-fachbestimmung	Temperatureffekt in °C
Vergleichsbeispiel	6,0 - 6,5	54 - 55
1	4,0 - 4,5	44 - 46
2	4,5 - 5,0	45 - 46
3	5,3 - 5,6	47 - 48
4	4,4 - 4,8	47 - 49
5	4,8 - 5,3	43 - 44

Die Schmierwirkung der erfindungsgemäßen Zusätze ist sowohl in der Verringerung der jeweils bestimmten Abriebflächen als auch in der Absenkung der jeweils bestimmten Endtemperatur der getesteten Flüssigphase zu erkennen.

A n s p r ü c h e

1. Verwendung geradkettiger und/oder verzweigter Fettalkohole mit wenigstens 12 C-Atomen im Molekül und ihrer Abmischungen mit Carbonsäureestern als Zusatz mit Schmiermittelwirkung in wasserbasierten Bohrspülsystemen für deren Einsatz beim Erdreichaufschluß durch Erbohrung.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Fettalkohole des Bereichs von C_{12-30} , vorzugsweise des Bereichs von C_{12-24} , eingesetzt werden.
3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettalkohol-basierten Schmiermittel in Mengen bis zu 10 Gew.-% - bezogen auf wasserbasiertes Bohrspülsystem - vorzugsweise in Mengen nicht über 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen im Bereich von 1 bis 3 Gew.-%, zum Einsatz kommen.
4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigte Fettalkohole des Bereichs C_{16-24} und/oder Guerbet-Alkohole des Bereiches C_{12-20} verwendet werden.
5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Raumtemperatur fließfähige Fettalkohole oder entsprechend fließfähige Abmischungen von Fettalkoholen mit Carbonsäureestern eingesetzt werden.
6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusammen mit den Fettalkoholen Ester 1- und/oder mehrwertiger Carbonsäuren mit 1- und/oder mehrwertigen Alkoholen verwendet werden, wobei entsprechende Ester von geradkettigen, gegebenenfalls olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren des Fettbereichs - insbesondere C_{12-24} vorzugsweise C_{14-20} - bevorzugt sind.
7. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Abmischungen der geradkettigen und/oder verzweigten Fettalkohole mit Estern eingesetzt werden, deren Estergehalt nicht mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 60 Gew.-%, beträgt, - Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe von Fettalkohol und Ester -

wobei Estergehalte im Gemisch im Bereich von 25 bis 55 Gew.-% bevorzugt sein können.

8. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zusammen mit den Fettalkoholen Ester von Monocarbonsäuren des Fettbereichs mit monofunktionalen Alkoholen ebenfalls des Fettbereichs - bevorzugt jeweils C_{12-20} - und/oder Ester dieser Fettsäuren mit niederen mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 6 C-Atomen und bis zu 6 Hydroxylgruppen, bevorzugt entsprechende Triglyceride, eingesetzt werden.
9. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Stoffgemische eingesetzt werden, die zusätzlich Additive für den Anwendungsbereich extremen Drucks - E-P-Additive - enthalten.
10. Verwendung der Fettalkohol-basierten Schmiermittel nach Ansprüchen 1 bis 9 als Zusatz in wasserbasierten Alkalisilikat-Bohrspülsystemen.
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Fettalkoholkomponenten Gemische geradkettiger olefinisch ungesättigter Fettalkohole des Bereichs $C_{16/18}$ und/oder Guerbet-Alkohole des Bereichs C_{16-20} eingesetzt werden.
12. Verwendung nach Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß bei Raumtemperatur fließfähige Fettalkohole beziehungsweise Fettalkohol/Ester-Abmischungen eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 97/06230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 398 113 A (HENKEL) 22 November 1990 see page 4, line 27 - line 43 see page 6, line 27 - line 38 see page 7, line 17 - page 9, line 52 ---	1,2,4, 6-8,10, 12
Y	EP 0 398 112 A (HENKEL) 22 November 1990 see page 5, line 35 - page 6, line 4 see page 6, line 34 - page 7, line 26 see page 9, line 24 - page 10, line 36 see page 11, line 10 - line 56 ---	1,2,4, 6-8,10, 12
Y,P	EP 0 770 661 A (B W MUD LTD) 2 May 1997 see page 2, line 35 - line 58 see page 3, line 17 ---	1,6,8,10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 1998

Date of mailing of the international search report

14/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intr. National Application No

PC1/EP 97/06230

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 391 252 A (HENKEL) 10 October 1990 cited in the application see page 3, line 45 - page 4, line 43 see page 6, line 50 - page 7, line 16 see page 7, line 33 - line 46 see page 5, line 15 - line 53 ---	1,2,4,6, 7
Y	WO 91 19771 A (HENKEL) 26 December 1991 see page 5, paragraph 3 see page 6, paragraph 2 see page 8, paragraph 1 see page 8, paragraph 5 - page 9, paragraph 1 see page 15, paragraph 2 see page 21, paragraph 2C see page 22, line 3 - page 24, line 31 & EP 0 535 074 A cited in the application -----	1,2,4,6, 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06230

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 398113 A	22-11-90	DE 3915876 A AU 628560 B AU 5565690 A DE 59003116 D WO 9014402 A EP 0472559 A JP 4505773 T NO 301340 B PT 94047 A RU 2015156 C US 5318956 A	22-11-90 17-09-92 18-12-90 25-11-93 29-11-90 04-03-92 08-10-92 13-10-97 08-01-91 30-06-94 07-06-94
EP 398112 A	22-11-90	DE 3915875 A AT 111503 T AU 628559 B AU 5560990 A CA 2057005 A CA 2058636 A DE 59007158 D WO 9014401 A EP 0472558 A ES 2058911 T JP 4505336 T NO 301338 B PT 94046 A RU 2012587 C TR 25125 A US 5194422 A	22-11-90 15-09-94 17-09-92 18-12-90 17-11-90 17-11-90 20-10-94 29-11-90 04-03-92 01-11-94 17-09-92 13-10-97 08-01-91 15-05-94 01-11-92 16-03-93
EP 770661 A	02-05-97	NONE	
EP 391252 A	10-10-90	DE 3911238 A AU 624939 B AU 5334490 A CA 2051624 A DE 59003743 D WO 9012070 A EP 0466722 A ES 2047739 T JP 4504435 T	11-10-90 25-06-92 05-11-90 08-10-90 20-01-94 18-10-90 22-01-92 01-03-94 06-08-92

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06230

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 391252 A		MX 174606 B	30-05-94
		NO 300043 B	24-03-97
		SG 9590624 A	01-09-95
		US 5348938 A	20-09-94
WO 9119771 A	26-12-91	DE 4019266 A	23-01-92
		AT 157115 T	15-09-97
		AU 650662 B	30-06-94
		DE 59108830 D	25-09-97
		EP 0535074 A	07-04-93
		NO 178868 B	11-03-96
		US 5441927 A	15-08-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06230

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09K7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 398 113 A (HENKEL) 22.November 1990 siehe Seite 4, Zeile 27 - Zeile 43 siehe Seite 6, Zeile 27 - Zeile 38 siehe Seite 7, Zeile 17 - Seite 9, Zeile 52	1,2,4, 6-8,10, 12
Y	EP 0 398 112 A (HENKEL) 22.November 1990 siehe Seite 5, Zeile 35 - Seite 6, Zeile 4 siehe Seite 6, Zeile 34 - Seite 7, Zeile 26 siehe Seite 9, Zeile 24 - Seite 10, Zeile 36 siehe Seite 11, Zeile 10 - Zeile 56 -/--	1,2,4, 6-8,10, 12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. April 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/04/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boulon, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr ionales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06230

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y,P	EP 0 770 661 A (B W MUD LTD) 2.Mai 1997 siehe Seite 2, Zeile 35 - Zeile 58 siehe Seite 3, Zeile 17 ----	1,6,8,10
Y	EP 0 391 252 A (HENKEL) 10.Oktober 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 45 - Seite 4, Zeile 43 siehe Seite 6, Zeile 50 - Seite 7, Zeile 16 siehe Seite 7, Zeile 33 - Zeile 46 siehe Seite 5, Zeile 15 - Zeile 53 ----	1,2,4,6, 7
Y	WO 91 19771 A (HENKEL) 26.Dezember 1991 siehe Seite 5, Absatz 3 siehe Seite 6, Absatz 2 siehe Seite 8, Absatz 1 siehe Seite 8, Absatz 5 - Seite 9, Absatz 1 siehe Seite 15, Absatz 2 siehe Seite 21, Absatz 2C siehe Seite 22, Zeile 3 - Seite 24, Zeile 31 & EP 0 535 074 A in der Anmeldung erwähnt -----	1,2,4,6, 7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06230

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 398113 A	22-11-90	DE 3915876 A	22-11-90
		AU 628560 B	17-09-92
		AU 5565690 A	18-12-90
		DE 59003116 D	25-11-93
		WO 9014402 A	29-11-90
		EP 0472559 A	04-03-92
		JP 4505773 T	08-10-92
		NO 301340 B	13-10-97
		PT 94047 A	08-01-91
		RU 2015156 C	30-06-94
		US 5318956 A	07-06-94
EP 398112 A	22-11-90	DE 3915875 A	22-11-90
		AT 111503 T	15-09-94
		AU 628559 B	17-09-92
		AU 5560990 A	18-12-90
		CA 2057005 A	17-11-90
		CA 2058636 A	17-11-90
		DE 59007158 D	20-10-94
		WO 9014401 A	29-11-90
		EP 0472558 A	04-03-92
		ES 2058911 T	01-11-94
		JP 4505336 T	17-09-92
		NO 301338 B	13-10-97
		PT 94046 A	08-01-91
		RU 2012587 C	15-05-94
		TR 25125 A	01-11-92
		US 5194422 A	16-03-93
EP 770661 A	02-05-97	KEINE	
EP 391252 A	10-10-90	DE 3911238 A	11-10-90
		AU 624939 B	25-06-92
		AU 5334490 A	05-11-90
		CA 2051624 A	08-10-90
		DE 59003743 D	20-01-94
		WO 9012070 A	18-10-90
		EP 0466722 A	22-01-92
		ES 2047739 T	01-03-94
		JP 4504435 T	06-08-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intr. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06230

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 391252 A		MX 174606 B	30-05-94
		NO 300043 B	24-03-97
		SG 9590624 A	01-09-95
		US 5348938 A	20-09-94
<hr/>			
WO 9119771 A	26-12-91	DE 4019266 A	23-01-92
		AT 157115 T	15-09-97
		AU 650662 B	30-06-94
		DE 59108830 D	25-09-97
		EP 0535074 A	07-04-93
		NO 178868 B	11-03-96
		US 5441927 A	15-08-95
<hr/>			

The Use of Selected Fatty Alcohols and Mixtures Thereof with Carboxylic Acid Esters as Lubricant Component in Water-based Drilling Fluids for Geological Exploration

This invention relates generally to water-based drilling fluids of the type used in particular as so-called drilling muds in geological exploration by drilling. In the following, the invention is described with reference to pure water-based drilling fluids and drilling muds based thereon. However, 5 the modification according to the invention of auxiliary fluids of the type in question is by no means confined to this particular application and may also be applied in particular to auxiliary fluids for tackling problems arising from differential sticking, more particularly to spotting fluids and to fluids used for workover, stimulation and comparable geological drilling 10 applications.

In the relevant technology of the geological exploration of, for example, oil and/or gas occurrences, there are three basic types of auxiliary fluids, more particularly corresponding drilling muds, used in practice, namely: oil-based systems which generally comprise a continuous 15 oil phase mixed with a disperse water phase in the form of so-called w/o invert muds, water-based oil/water systems in which the aqueous phase with its dissolved and dispersed auxiliaries forms the continuous phase and the oil phase is dispersed therein in the form of a fine emulsion and, finally, pure water-based drilling fluids.

20 The pure water-based systems are the oldest in the historical development of drilling fluids. However, their use is attended by such serious disadvantages that, hitherto, only limited application has been possible. Above all, the interaction of the water-based drilling fluids with the water-sensitive layers of rock - more particularly corresponding layers 25 of clay - to be drilled leads to unacceptable interference with the drilling

process.

Very recently, however, a fairly old proposal has been taken up again and, even in highly sensitive shale formations, can lead to adequate stability where purely water-based drilling fluids are used. It involves the use of corresponding systems based on soluble alkali metal silicates which are also known as waterglasses or waterglass-based systems, cf. for example the seminar on "The Prevention of Oil Discharge from Drilling Operations" held in public in Aberdeen on 18th/19th June 1996 (organized by IBC Technical Services, London) and, in particular, the publications appearing in this connection by M. Eigner entitled "Field Trials with a Silicate drilling Fluid in Shell-Expro" and by I. Ward and B. Williamson entitled "Silicate Water Based Muds - a Significant Advance in Water Based Drilling Fluid Technology".

However, the use of purely water-based drilling fluids, particularly of the last-mentioned type, makes the presence of components with a lubricating effect desirable. Relevant specialist knowledge is relevant in this regard. It is known that carboxylic acid esters have a particularly pronounced lubricating effect which is utilized in many respects in geological exploration. However, their use in water-based systems and, in particular, in comparatively highly alkaline waterglass systems can lead to serious difficulties. Ester cleavage can result in the formation as secondary products of components with a marked tendency to foam which then introduce unwanted problems into the drilling fluid. The above-cited publication by I. Ward et al. refers specifically to this problem.

The problem addressed by the present invention was to provide lubricants for water-based drilling fluids and, more particularly, for high-pH silicate-containing waterglass-based drilling fluids which would be at least partly stable to hydrolysis, but which at the same time would also enable carboxylic acid esters to be used if required and would thus preclude the adverse effects of potential hydrolysis through their pronounced foam-

suppressing effect.

Subject of the invention

The present invention relates to the use of selected linear and/or
5 branched fatty alcohols containing at least 12 carbon atoms in the molecule
and to the use of mixtures of these fatty alcohols with carboxylic acid esters
as a lubricating additive in water-based drilling fluids for their use in
geological exploration by drilling.

More particularly, the invention relates to the use of these fatty-
10 alcohol-based lubricants as an additive in water-based alkali metal silicate
drilling fluids.

Particulars of the teaching according to the invention

In the course of the development work for new water-based drilling
15 fluids, it was found that special alcohols have favourable lubricating
properties in such drilling fluids. Fatty alcohols of the type according to the
present invention have the additional advantage that they are stable even
in highly alkaline water-based fluids. Because of this, they were also tested
in particular in modern silicate drilling fluids (waterglass systems).

20 It was surprisingly found that certain fatty alcohols of the type
according to the invention - described in detail hereinafter - exhibit
extremely good lubricating properties even though their lubricating effect in
other clay-containing water-based drilling fluids is not particularly
remarkable.

25 The positive effects of the selected fatty-alcohol-based auxiliaries on
which the invention is based can be further enhanced by using the fatty
alcohols together with carboxylic acid esters characterized by good
lubricity. Further observations in this regard will again be made hereinafter.
It is remarkable that, despite the expected partial ester cleavage and the
30 resulting theoretical danger of an increase in the tendency to foam, there

are no unwanted effects in this direction. The foam-suppressing effect of the fatty alcohols compulsorily used in accordance with the invention - in the form of their intimate mixture with the esters - is evidently so great that the desired advantage of the enhanced lubricating effect can be utilized
5 here without having to accept disadvantages in the form of increasing foaming in practice. Even as hydrolysis products, certain selected esters (see the following disclosure) provide special effects in helping to solve the problem addressed by the invention.

The fatty alcohols used in accordance with the invention are first
10 described in broader and in preferred definitions in the following, after which suitable and particularly preferred ester mixing components are similarly discussed.

Fatty alcohols are known to be monohydric alcohols with comparatively long hydrocarbon chains which in turn may be linear and/or
15 branched. Corresponding fatty alcohols in the C₁₂₋₃₀ range are particularly suitable, fatty alcohols in the C₁₂₋₂₄ range being particularly preferred for use in accordance with the invention.

The fatty alcohols may be of natural and/or synthetic origin. It is known that fatty alcohols of natural origin are obtained from the
20 corresponding fatty acids by reduction of the terminal carboxyl group to the alcohol group. The fatty acids of natural origin in the C chain length range in question are generally present in the form of mixtures of aliphatically saturated and/or olefinically unsaturated acids. The olefinically unsaturated acids with at least 14 to 16 carbon atoms in the molecule contain varying
25 amounts of mono- and/or polyolefinically unsaturated compounds, depending on the natural material source. By suitably selecting the reduction conditions, it is possible to achieve at least substantially specific reduction of the carboxyl group without any effect on the olefinic double bonds in the carbon chain so that correspondingly mono- and/or
30 polyunsaturated fatty alcohols, for example in the C₁₆₋₂₄ range and more

particularly in the $C_{16/18}$ range, are available. The relevant specialist literature on this subject is represented, for example, by the book published by applicants entitled "Fettalkohole, Rohstoffe, Verfahren und Verwendung (Fatty Alcohols, Raw Materials, Processes and Uses)" which contains

5 detailed information on industrial processes for the production of fatty alcohols, on the analysis and characteristic data of fatty alcohols and on the physico-chemical properties of these fatty alcohols of natural origin. Linear olefinically unsaturated $C_{16/18}$ fatty alcohols or mixtures of fatty alcohols consisting at least predominantly of such components are

10 particularly suitable for use as the fatty alcohol component in accordance with the present invention. Systems of the type in question which flow at room temperature can be particularly important although the invention is by no means confined to such systems. Corresponding commercial products are marketed by Applicants under the registered names of "HD-

15 OCENOLS".

Fatty alcohols with a branched carbon chain may be obtained either by pure syntheses, for example including the oligomerization of lower ethylenically unsaturated hydrocarbons, or by dimerization of alcohols of natural origin to form branched alcohols of the Guerbet type. The

20 condensation of comparatively lower primary alcohols by heating at temperatures of 200 to 300°C in the presence of alkali, for example potassium hydroxide or potassium alcoholate, leads to Guerbet alcohols branched in the 2-position to the hydroxyl group, cf. applicants' above-cited publication entitled "Fettalkohole... (Fatty Alcohols)" .

25 In the efforts to find a solution to the problem addressed by the invention, it was found that these Guerbet alcohols and, more particularly, corresponding alcohols in the C_{12-20} range are extremely effective in helping to solve that problem. Particularly important Guerbet alcohols are those in the C_{16-20} range. The constitution of branched alcohols of this type

30 makes them flowable at room temperature with pour points generally below

0°C.

So far as the fatty alcohol component is concerned, the teaching according to the invention may be summarized as follows: on the one hand, olefinically unsaturated alcohols, more particularly in the C_{16/18} range, of the type marketed as "HD-OCENOLS" are particularly preferred. Of these, oleyl-alcohol-based fatty alcohols or fatty alcohol mixtures are especially suitable. On the other hand, Guerbet alcohols in the C₁₆₋₂₀ range and more particularly in the C_{16/18} range are particularly important auxiliaries in the context of the present invention. This applies above all to their resurrected use in highly alkaline waterglass-based silicate drilling fluids.

According to the invention, these fatty alcohols are added on their own to the water-based drilling fluids. In one preferred embodiment, however, they are used - as previously mentioned - in the form of a mixture with carboxylic acid esters. It is known that carboxylic acid esters of various types can influence improvements in lubricity, particularly in water-based drilling muds. General expert knowledge may be applied in this regard. The more recent prior art is represented, for example, by EP 0 713 909.

Basically, therefore, esters of mono- and/or polybasic carboxylic acids and mono- and/or polyhydric alcohols are suitable for mixing with the fatty alcohols defined in accordance with the invention. A preferred class of such esters is based on corresponding reaction products of linear, optionally olefinically unsaturated and/or branched monocarboxylic acids of the fatty range. Preferred acid components of this class of esters contain corresponding C₁₂₋₂₄ and, more particularly, C₁₄₋₂₀ hydrocarbon radicals in their acid constituent.

As already mentioned in connection with the fatty alcohols, it may again be desirable in the case of the esters to use components which are flowable at room temperature. This preferred property can be established and regulated in known manner in the esters of long-chain fatty acids by

providing an adequate number of olefinic double bonds in the hydrocarbon chain and/or by giving the hydrocarbon chains a branched structure. Accordingly, corresponding esters of fatty acids of natural and/or synthetic origin which meet the above-mentioned parameters are suitable for use.

5 The ester-forming alcohol components may be monohydric and/or polyhydric. Among the monohydric ester-forming alcohols, corresponding fatty alcohols are particularly important. The special definitions given above in connection with the fatty alcohol component again apply to general and preferred representatives. Accordingly, esters of C₁₂₋₂₄ and,
10 more particularly, C₁₄₋₂₀ fatty alcohols are particularly suitable. Mono- and/or polyolefinically unsaturated fatty alcohols can again be particularly important. The foregoing observations on the products marketed by applicants as "HD-OCENOLS" again apply.

It will readily be appreciated in this connection that esters which
15 contain corresponding long-chain hydrocarbon radicals not only in their fatty acid component, but also in their alcohol component are distinguished by particularly good and effect-enhancing lubricating properties. In addition, esters of the type discussed here change through partial hydrolysis into the essential active component - described at the beginning
20 - of the lubricants used in accordance with the invention. Besides the fatty acids released, which are converted into their salts in the normally basic water-based drilling fluids, the free fatty alcohols and hence the essential lubricant component according to the invention are formed. One example of a typical representative of this type is oleyl oleate; another is isotridecyl
25 stearate.

Basically, however, esters of alcohols with relatively short carbon chains may also be used, for example fatty acid esters in the C-chain length range mentioned with monohydric alcohols containing at least 4 carbon atoms and preferably at least 6 to 8 carbon atoms. Ester oils of this
30 type are now alternative oil phases used on a large scale for oil-based

drilling muds. The relevant literature is represented by applicants' corresponding European patents EP 0 374 671, EP 0 374 672, EP 0 386 638, EP 0 386 636 and EP 0 535 074 which describe particularly suitable polycarboxylic acid esters for use in oil- and/or water-based drilling muds.

5 Further particulars of oleophilic alcohols in drilling fluids can be found in EP 0 391 252 and in EP 0 472 558.

However, other suitable ester components are corresponding compounds of, in particular, lower polyhydric alcohols, for example of the glycol, glycerol or trimethylolpropane type, and lower alcohols containing in particular up to 6 carbon atoms and a corresponding number of hydroxyl groups. Examples include esters or partial esters of glycoses or lower alkyl glycosides with, in particular, fatty acids having the structures defined above. Accordingly, preferred polyhydric alcohols contain up to 6 carbon atoms and up to 6 hydroxyl groups in the molecule. In the case of the polyhydric alcohols, triglycerides, more particularly triglycerides of natural origin, can be of particular importance. They have proved to be effective mixing components for mixing with the linear and/or branched fatty alcohols defined at the beginning.

Fatty-alcohol-based lubricants or lubricant systems corresponding to the above definition are generally present in the water-based drilling fluids in quantities of at most 10% by weight and, preferably, in far smaller quantities. Preferred limits are about 5% by weight or lower. Additions of 0.5 to 3% by weight and, more particularly, 1 to 3% by weight can be particularly effective.

25 The mixtures of linear and/or branched fatty alcohols with esters optionally used in accordance with the invention have ester contents of no more than about 80% by weight and preferably no more than 60 to 70% by weight (% by weight, based on the sum of fatty alcohol and ester). Particularly suitable mixtures of fatty alcohol(s) and ester(s) contain around 30 25 to 55% by weight of ester, again based on the mixture of fatty alcohol

and ester. Mixtures of approximately equal parts by weight can be particularly suitable.

Water-based drilling fluids and the additives to be used therein, such as weighting agents, fluid loss additives, alkali reserves, viscosity controllers and the like, are extensively described in the general literature and relevant patent literature. Detailed information can be found, for example, in the book by George R. Gray and H.C.H. Darley entitled "Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4th Edition, 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston and the extensive scientific and patent literature cited therein and in the manual entitled "Applied Drilling Engineering" by Adam T. Borgoyne, Jr. et al., First Printing Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (USA). The water-based silicate muds with which the teaching according to the invention is particularly concerned are also general expert knowledge, cf. in particular the relevant publications cited at the beginning. Basically, suitable alkali metal silicates are, in particular, water-soluble sodium silicate and/or water-soluble potassium silicate with modulus values (molar ratio of SiO_2 to Na_2O or K_2O) of 1.0 to 3.3 and preferably 1.5 to 2.5. Preferred concentrations of the alkali metal silicates in the water-based fluids are at most about 10% by weight and preferably slightly lower, for example in the range from about 3 to 8% by weight and preferably in the range from about 4 to 7% by weight. The alkali metal silicates are normally accompanied by high concentrations of soluble nonreactive salts, more particularly alkali metal chlorides (especially sodium and/or potassium chloride), in the water-based fluid phases. Correspondingly salt-saturated water-based silicate muds are preferred in practice. The pH values of these liquid phases are, comparatively speaking, in the strongly alkaline range and are above pH 10 and, more particularly, are at least at pH 11. It is in this class of highly alkaline silicate muds that the lubricants according to the invention have proved to be particularly effective when added in small quantities of, for

example, 1 to 3% by weight, based on the mud as a whole. So far as the resurgent use of these purely water-based systems is concerned, it is possible by using very small quantities of organic components selected in accordance with the invention to achieve a substantial improvement in performance equivalent to that known in principle for the use of components with a lubricating effect in water-based systems.

According to the invention, it may be advisable to secure and/or improve the lubricating effect of the added component even under working conditions involving extreme pressure. There are various known additives for such working conditions, so-called extreme-pressure additives, which effectively secure improved lubrication in such conditions.

The prior-art literature in this regard is represented by "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th Edition, Volume A15, Chapter "Lubricants and Related Products" and the associated Sub-chapter 7.5 "Extreme-Pressure Additives" (loc. cit., pages 450/1). An additional disclosure in this connection can be found in Sub-chapter 4.4 "Phosphoric Acid Esters", loc. cit., pages 440/1.

These literature references describe many representatives of extreme-pressure lubricants from a plurality of classes of at least predominantly organic compounds. The following representatives in particular are named: P-containing organic compounds, for example aromatic and/or aliphatic esters - including corresponding partial esters - of acids of phosphorus and/or partial salts thereof, for example corresponding phosphates and/or phosphonates; sulfurized organic compounds in which polysulfidic bridge elements in particular yield sulfur accessible under in-use conditions for covering/reacting off with metal surfaces, for example sulfurized hydrocarbon compounds, sulfurized ester oils, corresponding fatty alcohols, fatty acids and the like; organic nitrogen compounds, such as aromatic nitro compounds, aminophenol derivatives, esters of carbamic acids, salts of organic bases with organic acids and, finally, organohalogen

compounds.

Multicomponent additives in which two or more of the classes of compounds mentioned are mixed or combined in the molecular structure are particularly effective. Combinations of sulfur-, phosphorus- and/or
5 nitrogen-containing additives are particularly suitable.

Where additives of the type in question, particularly extreme-pressure additives, are used, they are normally added to the lubricating additives or mixtures according to the invention in small quantities.

10

Examples

The following Examples compare the values determined by measurement for a number of lubricant compositions corresponding to the teaching of the invention with the same measured values of a blank test
15 where no lubricant is added.

In every case, the water-based drilling fluid used is a waterglass-based sodium silicate fluid having the following composition:

	Saturated aqueous sodium chloride solution	253 g
20	40% by weight aqueous waterglass solution (sodium silicate with a modulus of about 2.2)	59.4 g
	Xanthan polymer	0.4 g
	Dry starch in the form of a fine powder	8.5 g
	Water-soluble amine component	1.7 g
25	Barite	176 g

The lubricating effect is numerically determined in the commercially available standard device ("Reichert frictional wear balance") which can be obtained together with the necessary instructions for use and evaluation of
30 results through the firm "SUR-Berlin", Sommer & Runge KG, D-1000 Berlin 48, Symeonstrasse.

The following comparison tests determine the particular friction-worn area measured per test formulation in mm² and also the final temperature assumed by the tested fluid sample in the particular test.

The identical operating conditions in all tests in the frictional wear balance are: 200 metres covered under a load of 1500 p.

The lubricant additives according to the invention identified in the following Examples are added to the aqueous waterglass-based test fluid in a quantity of 3% by weight. In every case, the mixing ratio of fatty alcohol to ester is 1:1 (parts by weight). The Examples may be summarized as follows:

Comparison Example

No lubricants added.

Example 1

Addition of a lubricant mixture of C₂₀ Guerbet alcohol/oleyl oleate

Example 2

Addition of a lubricant based on a mixture of oleyl alcohol (mixed with small amounts of distillation residue)/oleyl oleate

Example 3

Addition of a lubricant based on the oleyl alcohol used in Example 2/isotridecyl stearate

Example 4

Addition of a lubricant based on C₁₆ Guerbet alcohol/isotridecyl stearate

Example 5

Oleyl-alcohol-based lubricant of Example 2, but without the oleyl oleate

The abrasion values in mm² (average of 3 measurements) determined in the individual tests are set out in the following Table together with the final temperatures of the test fluid phases.

Examples	Abrasion in mm ² (3x determination)	Temperature effect in °C
Comparison Example	6.0-6.5	54-55
1	4.0-4.5	44-46
2	4.5-5.0	45-46
3	5.3-5.6	47-48
4	4.4-4.8	47-49
5	4.8-5.3	43-44

The lubricating effect of the additives according to the invention is reflected both in the reduction of the worn areas and in the reduction of the final temperature assumed by the tested fluid phase.

CLAIMS

1. The use of linear and/or branched fatty alcohols containing at least 12 carbon atoms in the molecule and mixtures thereof with carboxylic acid esters as an additive with a lubricating effect in water-based drilling fluids
5 for their use in geological exploration by drilling.
2. The use claimed in claim 1, characterized in that C_{12-30} and preferably C_{12-24} fatty alcohols are used.
3. The use claimed in claims 1 and 2, characterized in that the fatty-alcohol-based lubricants are used in quantities of up to 10% by weight,
10 based on the aqueous drilling fluid, preferably in quantities of not more than 5% by weight and more preferably in quantities of 1 to 3% by weight.
4. The use claimed in claims 1 to 3, characterized in that mono- and/or polyolefinically unsaturated C_{16-24} fatty alcohols and/or C_{12-20} Guerbet alcohols are used.
- 15 5. The use claimed in claims 1 to 4, characterized in that fatty alcohols flowable at room temperature or correspondingly flowable mixtures of fatty alcohols with carboxylic acid esters are used.
6. The use claimed in claims 1 to 5, characterized in that esters of mono- and/or polybasic carboxylic acids with mono- and/or polyhydric
20 alcohols are used together with the fatty alcohols, corresponding esters of linear, optionally olefinically unsaturated monocarboxylic acids of the fatty range, more particularly C_{12-24} and preferably C_{14-20} , being preferred.
7. The use claimed in claims 1 to 6, characterized in that mixtures of the linear and/or branched fatty alcohols with esters in which the ester
25 content is no more than 80% by weight and preferably no more than 60% by weight (based on the sum of fatty alcohol and ester) are used, ester contents of 25 to 55% by weight being preferred.
8. The use claimed in claims 1 to 7, characterized in that esters of monocarboxylic acids of the fatty range with monohydric alcohols of the
30 fatty range (preferably C_{12-20} in either case) and/or esters of these fatty

acids with lower polyhydric alcohols containing up to 6 carbon atoms and up to 6 hydroxyl groups, preferably corresponding triglycerides, are used together with the fatty alcohols.

9. The use claimed in claims 1 to 8, characterized in that mixtures
5 additionally containing extreme-pressure additives are used.

10. The use of the fatty-alcohol-based lubricants claimed in claims 1 to 9 as an additive in water-based alkali metal silicate drilling muds.

11. The use claimed in claim 10, characterized in that mixtures of linear olefinically unsaturated C_{16/18} fatty alcohols and/or C₁₆₋₂₀ Guerbet alcohols
10 are used as the fatty alcohol components.

12. The use claimed in claims 10 and 11, characterized in that fatty alcohols or fatty alcohol/ester mixtures flowable at room temperature are used.

Amended Claims

1. The use of linear and/or branched fatty alcohols containing at least 12 carbon atoms in the molecule and mixtures thereof with carboxylic acid esters as an additive with a lubricating effect in water-based drilling fluids
5 for their use in geological exploration by drilling, characterized in that the fatty-alcohol-based lubricants are used in quantities of 1 to 3% by weight, based on the aqueous drilling fluid.
2. The use claimed in claim 1, characterized in that C_{12-30} and preferably C_{12-24} fatty alcohols are used.
- 10 3. The use claimed in claims 1 and 2, characterized in that mono- and/or polyolefinically unsaturated C_{16-24} fatty alcohols and/or C_{12-20} Guerbet alcohols are used.
4. The use claimed in claims 1 to 3, characterized in that fatty alcohols flowable at room temperature or correspondingly flowable mixtures of fatty
15 alcohols with carboxylic acid esters are used.
5. The use claimed in claims 1 to 4, characterized in that esters of mono- and/or polybasic carboxylic acids with mono- and/or polyhydric alcohols are used together with the fatty alcohols, corresponding esters of linear, optionally olefinically unsaturated monocarboxylic acids of the fatty
20 range, more particularly C_{12-24} and preferably C_{14-20} , being preferred.
6. The use claimed in claims 1 to 5, characterized in that mixtures of the linear and/or branched fatty alcohols with esters in which the ester content is no more than 80% by weight and preferably no more than 60% by weight (based on the sum of fatty alcohol and ester) are used, ester
25 contents of 25 to 55% by weight being preferred.
7. The use claimed in claims 1 to 6, characterized in that esters of monocarboxylic acids of the fatty range with monohydric alcohols of the fatty range (preferably C_{12-20} in either case) and/or esters of these fatty acids with lower polyhydric alcohols containing up to 6 carbon atoms and
30 up to 6 hydroxyl groups, preferably corresponding triglycerides, are used

together with the fatty alcohols.

8. The use claimed in claims 1 to 7, characterized in that mixtures additionally containing extreme-pressure additives are used.

9. The use of the fatty-alcohol-based lubricants claimed in claims 1 to 8
5 as an additive in water-based alkali metal silicate drilling muds.

10. The use claimed in claim 9, characterized in that mixtures of linear olefinically unsaturated C_{16/18} fatty alcohols and/or C₁₆₋₂₀ Guerbet alcohols are used as the fatty alcohol components.

11. The use claimed in claims 9 and 10, characterized in that fatty
10 alcohols or fatty alcohol/ester mixtures flowable at room temperature are used.

